

13.1

## Электронно-стимулированная десорбция атомов натрия с поверхности интерметаллида CsAu

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2024 г.

В окончательной редакции 6 июня 2024 г.

Принято к публикации 3 июля 2024 г.

Исследована электронно-стимулированная десорбция атомов Na с поверхности 2D-интерметаллида CsAu при напылении на нее атомов Na. Показано, что десорбция атомов Na связана с возбуждением остовных уровней адсорбента Cs  $5s$  и Au  $5p_{3/2}$  и с возбуждением остовного уровня адсорбата Na  $2p$ .

**Ключевые слова:** электронно-стимулированная десорбция, интерметаллид, адсорбция, натрий, CsAu.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.20.58940.19919

Интерметаллические соединения (сплавы) двух и более металлов обладают свойствами, нехарактерными для исходных металлов. Интерметаллиды сейчас находят широкое применение в различных отраслях науки, промышленности, технике и медицине [1–5]. Среди них можно выделить соединения золота со щелочными металлами, которые могут проявлять полупроводниковые свойства (CsAu, RbAu) [6,7]. 2D-слои интерметаллидов Au со щелочными металлами также могут быть полупроводниками (см., например, [8–10]). Возможность получения полупроводников из металлов и их свойства стимулируют интерес к их исследованиям.

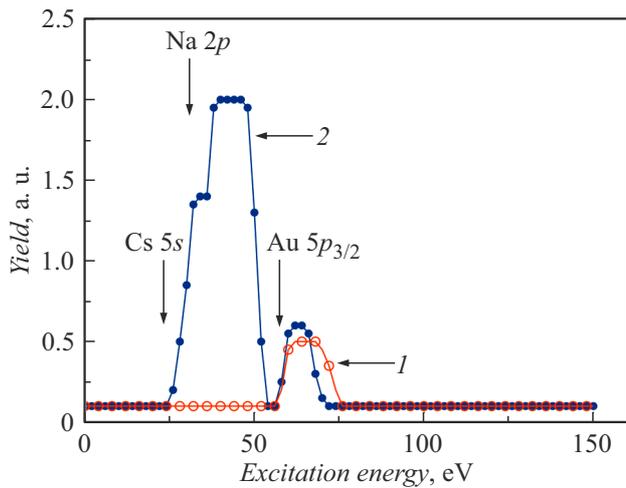
Впервые интерметаллид Au со щелочным металлом был исследован в работе [6], где было показано, что CsAu является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.6 eV. Формированию полупроводникового соединения CsAu при напылении атомов Cs на Au был посвящен ряд работ, например [8,10]. В расчете [11] было показано, что 2D-слой CsAu является полупроводником. Формирование 2D-полупроводникового слоя  $Na_xAu_y$  при напылении атомов Na на поверхность Au было исследовано в [9] методом электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) атомов натрия. ЭСД атомов металлов наблюдается только с поверхности полупроводников или диэлектриков при энергии бомбардирующих электронов менее 100 eV и электронном пучке, не нагревающем мишень [12,13]. Ранее была исследована ЭСД атомов Sm с поверхности CsAu [14].

В настоящей работе впервые поставлена задача исследовать электронно-стимулированную десорбцию атомов щелочных металлов при их адсорбции на поверхности интерметаллида Au с другим щелочным металлом на примере адсорбции Na на CsAu. Выбор такой сложной системы обусловлен необходимостью получения новых результатов для прогресса в понимании механизма ЭСД.

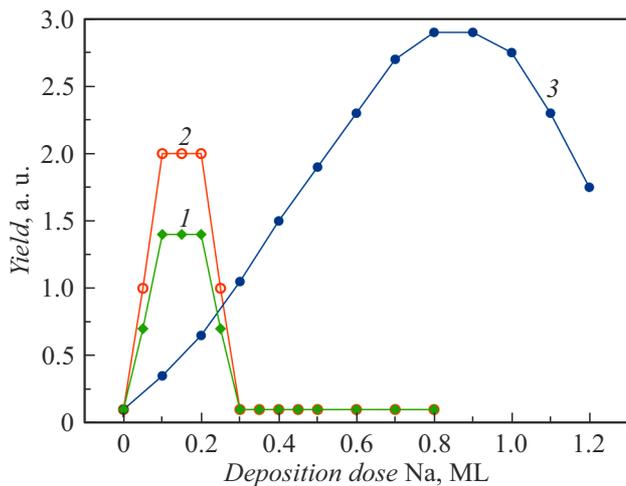
Измерения выполнены *in situ* в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“ [12]. Подложкой служили

текстурированные ленты W(100), очищавшиеся прогревом при 1800 K в атмосфере O<sub>2</sub> при  $p = 1 \cdot 10^{-6}$  Torr в течение 3 h. Золото напыляли на ленту из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую помещались кусочки золотой фольги чистотой 99.99%. Трубка располагалась параллельно ленте, и в ней имелись отверстия для равномерного напыления Au вдоль ленты. Источником потока атомов Cs и Na служили стандартные трубчатые прямонакальные испарители, в которых находилась термически разлагаемая смесь хроматов Cs (или Na) с Zr и Al. Использован следующий метод формирования исследуемых образцов: на чистую вольфрамовую ленту при комнатной температуре напыляли пленку Au толщиной 5 монослоев (ML). После этого на слой Au при  $T = 300$  K напыляли атомы Cs с дозой, соответствующей напылению 5 ML, что приводило к синтезу интерметаллида CsAu [9]. Поверхностный слой Cs удалялся при нагреве ( $T = 320$  K) в течение 80 min [9] для получения чистой поверхности CsAu. Далее на поверхность CsAu напыляли атомы Na при дозе напыления от 0 до 1.5 ML. После проведения измерений поверхность W очищалась и приготавливалась заново. Измерения выполнялись при  $T = 300$  K и энергии бомбардирующих электронов в диапазоне от 0 до 100 eV. Концентрации Cs и Na на поверхности ленты определялись по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации на ленте из тугоплавкого металла [15]. Ионизация десорбирующихся атомов цезия осуществлялась с помощью нагретой W-ленты, а ионизация десорбирующихся атомов натрия — с помощью нагретой Ir-ленты.

На рис. 1 приведена измеренная при  $T = 300$  K зависимость выхода ЭСД атомов Cs с поверхности 2D-слоя интерметаллида CsAu после удаления поверхностного слоя Cs от энергии бомбардирующих электронов (кривая 1). На зависимости выхода ЭСД атомов Cs можно выделить резонансный пик с максимумом при



**Рис. 1.** Выход атомов Cs (1) и Na (2) при ЭСД с поверхности CsAu при  $T = 300$  К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов. 1 — чистая поверхность CsAu, 2 — поверхность CsAu с напыленным покрытием 0.25 ML натрия. Стрелками показано положение уровней Cs 5s, Na 2p и Au 5p<sub>3/2</sub>.



**Рис. 2.** Выход атомов Na при ЭСД с поверхности CsAu при  $T = 300$  К в зависимости от дозы напыленного Na. 1 — при энергии бомбардирующих электронов 34 eV, 2 — при энергии бомбардирующих электронов 42 eV, 3 — при энергии бомбардирующих электронов 64 eV.

65.6 eV, соответствующий ионизации уровня Au 5p<sub>3/2</sub> (энергия связи  $E_b = 57.2$  eV). Пика, соответствующего возбуждению уровня Au 5p<sub>1/2</sub> ( $E_b = 74.2$  eV), не наблюдается, так как происходит нейтрализация дырки на уровне Au 5p<sub>1/2</sub> за счет перехода электрона с уровня Cs 5d (энергия связи дублета  $E_b = 77.5$  и 79.8 eV), что ранее наблюдалось при исследовании ЭСД системы Cs/CsAu [8]. Полная ширина пика на полувысоте ( $\Gamma$ ) равна 10.8 eV.

На рис. 1 приведена также измеренная при  $T = 300$  К зависимость выхода ЭСД атомов Na с поверхности

2D-слоя интерметаллида CsAu, на которую нанесено 0.25 ML натрия, от энергии бомбардирующих электронов (кривая 2). На зависимости выхода ЭСД атомов Na можно выделить два пика с максимумами при  $\sim 42$  и 63.3 eV, соответствующие энергиям ионизации уровней Cs 5s ( $E_b = 22.7$  eV), Na 2p ( $E_b = 30.8$  eV) и Au 5p<sub>3/2</sub> ( $E_b = 57.2$  eV). Плохоразрешенный пик в области низких энергий возбуждения можно разложить на два: при энергии 34.6 и 44.8 eV с практически одинаковой шириной пиков  $\Gamma$  (10.4 и 10.6 eV). Отметим, что площадь под пиком с максимумом 44.8 eV в 1.6 раза больше, чем под пиком 34.6 eV. Это может быть связано как с различием в спектральной зависимости вероятности возбуждения этих уровней, так и с количеством атомов подповерхностного слоя Cs в CsAu и количеством адсорбированного Na. Пик, связанный с возбуждением Au 5p<sub>3/2</sub>, уменьшается на 25% по сравнению со случаем ЭСД атомов Cs с чистой поверхности CsAu, его максимум сдвигается в сторону меньших энергий до значения 63.3 eV, а ширина значительно уменьшается (на 3.4 eV). Можно предположить, что есть дополнительный канал нейтрализации дырки на уровне Au 5p<sub>3/2</sub> за счет перехода электрона с основного уровня Na 2s ( $E_b = 63.5$  eV). Пика, соответствующего возбуждению уровня Au 5p<sub>1/2</sub>, не наблюдается, так как происходит нейтрализация дырки на уровне Au 5p<sub>1/2</sub> за счет перехода электрона с уровня Cs 5d, что ранее наблюдалось при исследовании ЭСД системы Cs/CsAu [8]. Протекающие при этом различные оже-процессы в интерфейсе Na/CsAu приводят к захвату электрона на образующемся локальном уровне вблизи и ниже дна зоны проводимости адсорбированным атомом Na, как это предложено в модели ЭСД адсорбционной системы Cs/CsAu [16].

В отличие от ЭСД атомов Na и Cs при адсорбции этих щелочных металлов на чистой поверхности Au [8,9] ЭСД атомов Na наблюдается уже при субмонослойных покрытиях Na (рис. 1, 2). Это связано с тем, что адсорбция атомов Na происходит на сформированном полупроводниковом 2D-слое CsAu. При адсорбции субмонослойных покрытий атомов Na и Cs на поверхности Au адсорбированное субмонослойное покрытие Na (Cs) не инициирует образования интерметаллида, и при этих покрытиях ЭСД атомов щелочных металлов не наблюдается [8,9].

На рис. 2 показана зависимость выхода ЭСД атомов Na с поверхности CsAu при  $T = 300$  К от дозы напыленного Na для энергий возбуждения 34, 42 и 64 eV. Выбор этих энергий связан с наличием трех пиков на зависимости выхода ЭСД атомов Na, которые соответствуют возбуждению основных уровней Cs 5s, Na 2p, Au 5p<sub>3/2</sub>. Рассмотрим зависимость выхода ЭСД атомов Na на примере возбуждения основного уровня Au 5p<sub>3/2</sub>. Видно, что при энергии возбуждения 64 eV выход ЭСД атомов Na наблюдается во всем исследованном диапазоне доз напыленного Na. Поскольку адсорбция атомов Na происходит на поверхности 2D-полупроводникового

интерметаллида CsAu, ЭСД атомов Na наблюдается уже при 0.12 ML натрия. Увеличение дозы напыления атомов Na приводит к линейному росту выхода ЭСД атомов Na до дозы напыления натрия 0.87 ML. После достижения максимума выхода ЭСД атомов Na при монослойном покрытии происходит спад выхода ЭСД. Напыление более 1 ML атомов Na приводит к тому, что на поверхности монослоя Na формируется второй слой атомов Na. Второй (верхний) слой атомов Na препятствует выходу атомов из нижнего слоя (монослоя) Na. Поэтому по мере увеличения площади второго (верхнего) слоя атомов Na происходит спад выхода ЭСД атомов Na. Аналогичная ситуация имела место при напылении атомов Na и Cs на адсорбированный монослой атомов Na и Cs на поверхности 2D-слоя Au толщиной 2 ML [8,9]. Совершенно другая картина наблюдается для зависимости выхода ЭСД атомов Na при энергиях возбуждения 34 и 42 eV (эти энергии отвечают возбуждению остоновых уровней Cs 5s и Na 2p соответственно). ЭСД атомов Na наблюдается в очень узком диапазоне доз напыления Na: при дозе напыления 0.3 ML она пропадает. Максимум выхода ЭСД атомов Na достигается при дозе напыления 0.15 ML. Такое поведение ЭСД атомов Na при энергиях возбуждения 34 и 42 eV можно объяснить особенностями формирования субмонослойного покрытия Na. При небольших покрытиях адсорбция атомов Na происходит, скорее всего, в ямочной позиции над атомом Cs и между атомами Au. Поэтому становится возможным возбуждение остоновых уровней Cs 5s и Na 2p с последующей нейтрализацией дырки на этих уровнях за счет различных оже-процессов в интерфейсе Na/CsAu. В дальнейшем происходит захват электрона на образующемся локальном уровне вблизи и ниже дна зоны проводимости адсорбированным атомом Na, как это предложено в модели ЭСД системы Cs/CsAu [16]. Увеличение дозы напыления атомов Na приводит к латеральному взаимодействию между атомами Na, что вызывает уменьшение времени жизни дырки на уровне Na 2p, и соответственно к спаду выхода ЭСД атомов Na. Увеличение расстояния между адатомами Na и атомами Cs в интерметаллиде CsAu приводит к уменьшению вероятности образования нейтрального атома Na с последующей его десорбцией.

Впервые исследована электронно-стимулированная десорбция атомов щелочного металла с поверхности интерметаллида Au с другим щелочным металлом на примере адсорбционной системы Na/CsAu.

Существует две области возбуждения ЭСД атомов Na: в первой происходит возбуждение остоновых уровней адсорбента CsAu (Cs 5s и Au 5p<sub>3/2</sub>), а во второй — возбуждение остоновых уровней адсорбированного натрия (Na 2p). ЭСД атомов Na при возбуждении уровня Au 5p<sub>3/2</sub> наблюдается во всем диапазоне доз напыления Na, а при возбуждении уровней Cs 5s и Na 2p ЭСД атомов Na наблюдается только при малых дозах напыления Na, что связано с ростом латерального взаимодействия между адатомами Na и увеличением при этом

расстояния между адатомами Na и атомами Cs в 2D-слое интерметаллида CsAu.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.R. Paul, M. Mukherjee, D. Singh, *Cryst. Res. Technol.*, **57**, 2100159 (2022). DOI: 10.1002/crat.202100159
- [2] P.Y. Yeh, J.C. Huang, J.S.C. Jang, C.T. Pan, C.H. Chen, C.H. Lin, *J. Med. Biol. Eng.*, **42**, 800 (2022). DOI: 10.1007/s40846-022-00753-0
- [3] M. Zhou, C. Li, J. Fang, *Chem. Rev.*, **121** (2), 736 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00436
- [4] L. Röbner, M. Armbrüster, *ACS Catal.*, **9** (3), 2018 (2019). DOI: 10.1021/acscatal.8b04566
- [5] Y. Jiang, Y.C.T. Liu, *Intermetallics*, **93**, 217 (2018). DOI: 10.1016/j.intermet.2017.06.003
- [6] W.E. Spicer, A.N. Sommer, J.G. White, *Phys. Rev.*, **115**, 57 (1959). DOI: 10.1103/PhysRev.115.57
- [7] M. Aycibin, E.K. Dogan, S.E. Gulebaglan, M.N. Secuk, B. Erdinc, H. Akkus, *Comput. Cond. Matter*, **1**, 32 (2014). DOI: 10.1016/j.cocom.2014.10.004
- [8] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина, ФТТ, **52** (9), 1828 (2010). [V.N. Ageev, Y.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina, *Phys. Solid State*, **52** (9), 1962 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410090301].
- [9] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина, ФТТ, **50** (8), 1524 (2008). [V.N. Ageev, Y.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina, *Phys. Solid State*, **50** (8), 1585 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408080337].
- [10] M.V. Knat'ko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev, *Phys. Low-Dim. Struct.*, N 9-10, 57 (2001).
- [11] S. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91**, 094606 (2022). DOI: 10.7566/JPSJ.91.094606
- [12] V.N. Ageev, *Prog. Surf. Sci.*, **47**, 55 (1994). DOI: 10.1016/0079-6816(94)90014-0
- [13] T.E. Madey, *Surf. Sci.*, **299/300**, 824 (1994). DOI: 10.1016/0039-6028(94)90700-5
- [14] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина, ФТТ, **55** (12), 2447 (2013). [V.N. Ageev, Y.A. Kuznetsov, N.D. Potekhina, *Phys. Solid State*, **55** (12), 2574 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413120020].
- [15] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, *Prog. Surf. Sci.*, **28**, 181 (1988). DOI: 10.1016/0079-6816(88)90003-2
- [16] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, Н.Д. Потехина, *Письма в ЖТФ*, **42** (12), 14 (2016). [Y.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin, N.D. Potekhina, *Tech. Phys. Lett.*, **42** (6), 614 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016060249].